

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250108

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.CL.

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 07-051084

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1995

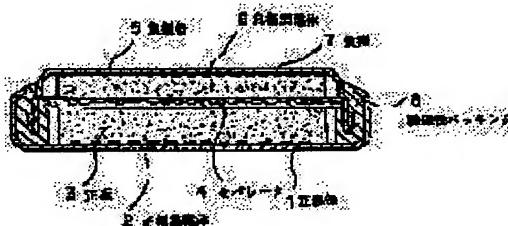
(72)Inventor : KATSUMATA TOMOO

(54) MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for manufacturing a more practical negative electrode for lithium secondary battery with high capacity and low degree of storage deterioration, and a lithium secondary battery having this negative electrode.

CONSTITUTION: A metal foil consisting of metal lithium or lithium-aluminum alloy which constitutes a negative electrode is left under an argon gas atmosphere containing a small amount of hydrogen fluoride or hydrogen chloride to form a lithium fluoride film or lithium chloride film on the metal foil surface. A lithium secondary battery has a positive electrode 3, a negative electrode 7 having lithium or lithium-aluminum alloy as negative electrode active material, and a lithium ion conductive electrolyte, and the negative electrode active material has a thin lithium fluoride or lithium chloride film and also a hydrogen fluoride or hydrogen chloride film 100-1000nm in thickness formed on the surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-250108

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/04			H 01 M 4/04	A
4/02			4/02	D
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-51084

(22)出願日 平成7年(1995)3月10日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 勝俣 智夫

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

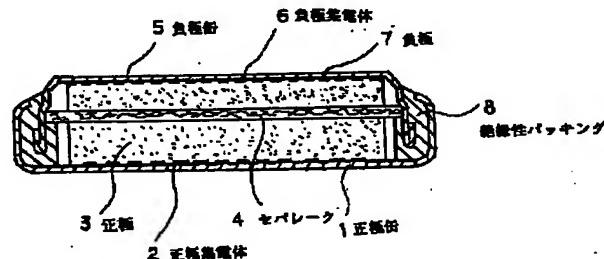
(74)代理人 弁理士 須山 佐一

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極の製造方法およびリチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 高容量で、かつ貯蔵劣化の度合いも低く、より実用性の高いリチウム二次電池用負極の製造方法、およびこの負極を具備するリチウム二次電池の提供を目的とする。

【構成】 製造方法は、負極を構成する金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金から成る金属箔を、少量のフッ水素もしくは塩化水素を含むアルゴンガス雰囲気下に放置し、前記金属箔表面にフッ化リチウム膜もしくは塩化リチウム膜を形成させることを特徴とする。また、リチウム二次電池は、正極3と、金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金を負極活性物質として備えた負極7と、リチウムイオン伝導性電解液とを具備して成るリチウム二次電池であって、前記負極活性物質は、表面に薄いフッ化リチウムもしくは塩化リチウム膜が、さらに具体的には厚さ100~1000nmのフッ水素もしくは塩化水素膜が形成されていることを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金から成る金属箔を、少量の薄いフッ水素もしくは塩化水素を含むアルゴンガスもしくは窒素ガス雰囲気下に放置し、前記金属箔表面にフッ化リチウム膜もしくは塩化リチウム膜を形成させることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項2】 正極と、金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金を負極活物質として備えた負極と、リチウムイオン伝導性電解液とを具備して成るリチウム二次電池であって、

前記負極活物質は、表面に薄いフッ化リチウムもしくは塩化リチウム膜を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 正極と、金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金を負極活物質として備えた負極と、リチウムイオン伝導性電解液とを具備して成るリチウム二次電池において、

前記負極活物質は、表面に厚さ 100~1000nmのフッ化リチウムもしくは塩化リチウム膜が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池用負極の製造方法、および高容量化および貯蔵劣化の回避を図ったリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、非水電解液電池として、リチウムを負極活物質として用いるリチウム二次電池が、高エネルギー密度電池として注目されている。すなわち、二酸化マンガン (MnO_2)、フッ化炭素 (CF_2)_n、塩化チオニル (SOC_12)などを正極活物質とし成るリチウム一次電池性が、電卓、時計の電源、メモリのバックアップ電池として多用されている。一方、ニッケルー水素二次電池、あるいはニッケルーカドミウム二次電池などに代表されるアルカリ二次電池は、たとえば携帯用電話機や携帯型撮像機など各種の機器システムの作動電源として広く実用化されている。そして、この種の二次電池は、充電操作による電力の確保ないし貯蔵と、前記確保ないし貯蔵した電力を電源とした負荷の駆動（放電）とを、繰り返し行い得ることから、前記各種の機器システムに組込まれ実用されている。

【0003】 また、これらの二次電池については、前記携帯用電話機や携帯型撮像機などの小形化、軽量化に伴って、電源として高エネルギー密度の二次電池が要求されており、この要求に対応してリチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の開発が進められている。

【0004】 ところで、一般に、リチウム二次電池では、(a)負極活物質としてリチウムが、(b)リチウム伝導性電解液として炭酸プロピレン、炭酸エチレン、1,2-

2

ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフランなどの非水溶媒中に、たとえば $LiClO_4$ 、 $LiB F_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ などのリチウム塩を溶解させて成る非水電解液、もしくはリチウムイオン伝導性固体電解質が、(c)さらに正極活物質として主に、硫化チタン、硫化モリブデン、バナジウム酸化物、コバルト酸化物、マンガン酸化物などリチウムとの間でトボケミカル反応に関与する化合物がそれぞれ用いられている。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来知られているリチウム二次電池においては、充放電効率が低く、また充放電回数（充放電サイクル）寿命も短いという問題がある。そして、この原因は、負極活物質リチウムと非水電解液との反応によるリチウムの劣化に負うところが大きいと考えられている。すなわち、放電時にリチウムイオンとして非水電解液中に溶解したリチウムは、充電時に析出する際に溶媒と反応し、たとえばフッ化リチウムや塩化リチウムなどが生成する。そして、充放電の繰り返しが進むと、前記フッ化リチウムや塩化リチウムなど生成した部分から、デントライト状（樹枝状）のリチウム、もしくは小球状のリチウムが析出して内部短絡を起こし、充放電のサイクル寿命を短くしている。

【0006】 なお、前記デントライト状もしくは小球状のリチウムの生成・析出の原因は、次ぎのように考えられている。すなわち、金属リチウムやリチウムーアルミ合金の表面は、一般的に、酸化リチウムや水酸化リチウムの被膜で覆われており、そのまま電池に組み立てて充電したとき、電解液中の溶質である $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ に30一部が分解して、フッ化リチウムや塩化リチウムが生成し、前記酸化リチウムや水酸化リチウムの被膜上に、部分的に（特に表面の筋状部分に）析出し易い。そして、この状態で放電を行うと、下地を成している酸化リチウムや水酸化リチウムは消失するが、フッ化リチウムや塩化リチウムはそのまま残存しており、充放電の繰り返しで、前記残存しているフッ化リチウムや塩化リチウム面に、選択的にフッ化リチウムや塩化リチウムが析出し続けて堆積し、デントライト状もしくは小球状のリチウムの析出が起こり易くなつて、セパレータを突き破ると考えられる。また、このデントライト状もしくは小球状のリチウムの析出に伴つて、前記電解液中の溶質の一部が40分解するため、電解質濃度が低減するので、充放電効率も低下することになる。

【0007】 前記充放電サイクル寿命の問題などに対し、リチウム二次電池に組み込む負極として、リチウムを吸収・放出することが可能な炭素質材料を用いることも試みられている。すなわち、コークス、樹脂焼結体、炭素繊維、熱分解性相成長炭素体などにリチウム（負極活物質）を担持させた構成の負極を組み込むことによつて、前記リチウムと非水電解液との反応やデントライト

の析出による負極の劣化を防止することが提案されている。そして、このような構成を探ることによって、前記負極の劣化など防止し得るもの、一方では、金属リチウムをそのまま負極とした場合の二次電池に比べて充放電容量が低く、また貯蔵劣化の度合いも大きいという問題がある。

【0008】本発明者は、前記デントライト状もしくは小球状のリチウムの析出問題に対応して、種々検討を進めた結果、電池の組み立てに先だって、負極活物質を成す金属リチウムやリチウムーアルミ合金の表面に、薄いフッ化リチウム膜もしくは塩化リチウム膜を予め形成させておくと、充電による電解液中の溶質と負極活物質との反応が抑制され、フッ化リチウムや塩化リチウムの局部的な析出が低減されることを見出した。

【0009】本発明はこのような知見に基づいてなされたもので、高容量で、かつ貯蔵劣化の度合いも低く、より実用性の高いリチウム二次電池用負極の製造方法、およびこの負極を具備するリチウム二次電池の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池用負極の製造方法は、金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金から成る金属箔を、少量のフッ水素もしくは塩化水素を含むアルゴンガスもしくは窒素ガス雰囲気下に放置し、前記金属箔表面にフッ水素膜もしくは塩化水素膜を形成させることを特徴とする。

【0011】本発明に係るリチウム二次電池は、正極と、金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金を負極活物質として備えた負極と、リチウムイオン伝導性電解液とを具備して成るリチウム二次電池であって、前記負極活物質は、表面に薄いフッ化リチウムもしくは塩化リチウム膜が、さらに具体的には厚さ100～1000nmのフッ化リチウムもしくは塩化リチウム膜が形成されていることを特徴とする。

【0012】前記のように、本発明に係るリチウム二次電池用負極の製造方法、およびこの負極を具備して成るリチウム二次電池は、負極活物質の表面を薄いフッ化リチウム膜もしくは塩化リチウム膜で被覆することを骨子としている。ここで、フッ化リチウム膜もしくは塩化リチウム膜の厚さは、リチウム二次電池の容量、大きさなどにもよるが、一般的には100～1000nm程度が望ましい。つまり、被覆膜の厚さが100nm未満では強度が劣り、負極活物質面から剥離し易い傾向が認められるし、また、1000nmを超えると電気抵抗が増加して、結果的に電池の内部抵抗が増えて放電効率に悪影響を及ぼす傾向が認められるからである。

【0013】前記、本発明に係るリチウム二次電池用負極は、負極活物質を成す金属リチウムもしくはリチウムーアルミ合金から成る金属箔を、たとえば容量濃度0.05～0.05%程度の、少量のフッ水素もしくは塩化水素を

含むアルゴンガスもしくは窒素ガス雰囲気下に放置することによって、所望厚さのフッ化リチウム膜もしくは塩化リチウム膜を、前記金属箔表面に形成することができる。ここで、負極活物質の放置時間は、雰囲気中のフッ水素もしくは塩化水素の濃度や温度などにも左右されるが、前記容量濃度0.01～0.03%としたとき、室温で1～2時間程度、40℃で30～40分間程度に設定することで、全面的にほぼ一様な薄いフッ化リチウム膜もしくは塩化リチウム膜を、容易にかつ確実に被覆・形成できる。

【0014】本発明に係るリチウム二次電池において、正極を成す材質としては、たとえばリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなどの酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどカルコゲン化合物などが挙げられる。

【0015】また、本発明において用い得るリチウムイオン伝導性電解液としては、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシメタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよびエチルメチルカーボネートの群れから選ばれた少なくとも1種から成る非水溶媒に、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化ヒ素リチウム(LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)などのリチウム塩(電解質)を0.5～1.5mol/

1程度溶解させた非水電解液が一般的に挙げられる。なお、前記非水電解液の代わりにリチウムイオン伝導性の固体電解質、たとえば高分子化合物にリチウム塩を複合させた高分子固体電解質などを用いることもできる。

【0016】さらに、負極および正極間を絶縁離隔するセパレータとしては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔膜などを用い得る。そして、このセパレータは、前記電極間の絶縁離隔の役割をする一方、リチウムイオン伝導性電解液の担持体もしくは保持体としても機能する。

【0017】
【作用】本発明に係るリチウム二次電池用負極の製造方法によれば、リチウム系活性物質面に、ほぼ一様な薄いフッ化リチウム膜、もしくは塩化リチウム膜を容易に生成・形成することができる。そして、前記生成・形成するフッ化もしくは塩化リチウム膜が、充電時においては電解液中の溶質と負極活物質自体との反応を防止・抑制するように作用するので、デントライトの生成などを容易に回避し、高い充放電容量を呈するとともに、良好な耐貯蔵特性(貯蔵劣化が少ない)を保持するリチウム二次電池用負極が提供される。

【0018】また、係るリチウム二次電池によれば、前記高い充放電容量を呈するとともに、良好な耐貯蔵特性（貯蔵劣化が少ない）を保持するリチウム二次電池用負極を具備させたので、耐貯蔵特性が良好で、高容量なりチウム二次電池が提供される。

【0019】

【実施例】以下図1を参照して本発明の実施例を説明する。

【0020】実施例1

(A)正極の作成

先ず、活物質として五酸化バナジウムの粉末を、導電性材料としてカーボンブラックの粉末を、さらに接着剤としてポリテトラフルオロエチレンの粉末をそれぞれ用意した。次いで、前記活物質、導電性材料、接着剤を質量比で、90:10:5の割合に混合・混練して混合物を調製した。その後、加圧プレス機を用いて前記混合物を $2\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成型し、直径15mm、厚さ0.77mmのペレット状の正極を作成した。

【0021】(B)負極の作成

厚さ0.2mmのリチウム箔を用意し、このリチウム箔を、フッ化水素0.01容積%含有のアルゴンガス雰囲気中に3～48hr放置し、表面全体に亘って厚さ56～1200nmのフッ化リチウム膜を生成・形成させた。前記フッ化リチウム膜を生成・形成させたリチウム箔（8種類）について、それぞれ打ち抜き加工して直径14mmの円板状の負極を作成した。なお、前記フッ化リチウム膜の膜厚測定は、電気化学水晶振動子法によって行った。

【0022】(C)二次電池の組み立て

常套的な組み立て手段で、図1に要部構成を断面的に示すような非水溶媒二次電池を組み立てた。先ず、ステンレス鋼から成る正極缶1の内面に、直径12mm、厚さ0.05mmのステンレス鋼製エキスパンメタルから成る正極集電体2を介して、前記作成したペレット状の正極3を収納・装着し、さらに、このペレット状の正極3上に、セパレータ4を載置した後、プロピレンカーボネートに六フッ化リチウムを0.7モル/1の濃度と成るように調製した電解液を注入した。

【0023】一方、同じくステンレス鋼から成る負極缶5の内面に、直径15mm、厚さ1.0mmのニッケル製エキスパンメタルから成る負極集電体6を介して、前記作成した円板状の負極7を収納・装着した。その後、前記正極缶1の開口部に絶縁性ガスケット8を装着し、この正極缶1の開口部に負極缶5の開口部を嵌合し、正極缶1をかしめ加工して、正極缶1および負極缶5内に、前記正極2、セパレータ3、負極7などを密閉して成る外径20mm、厚さ2.5mmのコイン形非水溶媒二次電池8個を組み立てた。

【0024】次に、上記構成の非水溶媒二次電池について各種の特性評価を行った。

【0025】(D)放電試験

前記組み立て後の各非水溶媒二次電池について、 $250\mu\text{A}$ の定電流で1.8Vまで放電試験を行ってから、さらに $250\mu\text{A}$ の定電流で3.4Vまで充電を行うことを1サイクルとし、100サイクルでの充電容量と、5サイクル目の容量との比を充放電効率として測定評価した結果を表1に示す。

【0026】比較例1

実施例1の場合において、負極とし表面にフッ化リチウム膜を生成・形成させていない金属リチウム箔を用いた外は、実施例1の場合と同様の条件で、コイン形非水溶媒二次電池を組み立てた。また、このリチウム二次電池につき、実施例1の場合と同じ条件で充放電効率を測定評価した結果を表1に併せて示す。

【0027】

表1

試料	放置時間	生成被膜の厚さ(nm)	充放電効率(%)
実施例1a	3	56	60
〃 1b	6	77	77
〃 1c	9	103	80
〃 1d	12	250	84
〃 1e	18	340	86
〃 1f	24	600	80
〃 1f	36	990	78
〃 1g	48	1200	65
比較例1	—	—	60

実施例2

実施例1の場合において、金属リチウム箔をフッ化水素を含むアルゴン雰囲気かに放置し、フッ化リチウム膜を生成・形成する代わりに、塩化水素を含むアルゴン雰囲気かに放置し、塩化リチウム膜を生成・形成して負極を作成した外は、実施例1の場合と同様の条件設定で、コイン形非水溶媒二次電池8個を組み立てた。

【0028】また、この非水溶媒二次電池について、実施例1の場合と同一条件で各種の特性評価を行った結果を表2に示す。

【0029】

表2

試料	放置時間	生成被膜の厚さ(nm)	充放電効率(%)
実施例2a	3	80	76
〃 2b	6	110	84
〃 2c	9	200	87
〃 2d	12	440	90
〃 2e	18	680	88
〃 2f	24	900	78
〃 2f	36	1500	60
〃 2g	48	2000	55

実施例3

50 実施例1の場合において、金属リチウム箔を負極の素材

とする代わりに、リチウムアルミニウム合金（リチウム成分10質量%）箔を用いた外は、実施例1の場合と同様の条件設定で、コイン形非水溶媒二次電池8個を組み立てた。

【0030】また、この非水溶媒二次電池について、実施例1の場合と同一条件で各種の特性評価を行った結果を表3に示す。

【0031】比較例2

実施例1の場合において、負極とし表面にフッ化リチウム膜を生成・形成させていないリチウムアルミニウム合金箔を用いた外は、実施例1の場合と同様の条件で、コイン形非水溶媒二次電池を組み立てた。また、このリチウム二次電池につき、実施例1の場合と同じ条件で充放電効率を測定評価した結果を表3に併せて示す。

【0032】

表3

試料	放置時間	生成被膜	充放電効率
		の厚さ(nm)	(%)
実施例3a	3	57	60
〃 3b	6	80	77
〃 3c	9	110	84
〃 3d	12	240	86
〃 3e	18	330	90
〃 3f	24	580	85
〃 3g	36	1000	78
〃 3g	48	1300	65
比較例2	—	—	71

実施例4

実施例2の場合において、金属リチウム箔を負極の素材とする代わりに、リチウムアルミニウム合金（リチウム成分10質量%）箔を用いた外は、実施例2の場合と同様の条件設定で、コイン形非水溶媒二次電池8個を組み立てた。

【0033】また、この非水溶媒二次電池について、実施例1の場合と同一条件で各種の特性評価を行った結果を表4に示す。

【0034】

表4

試料	放置時間	生成被膜	充放電効率
		の厚さ(nm)	(%)
実施例4a	3	82	71
〃 4b	6	120	81
〃 4c	9	190	88
〃 4d	12	420	92
〃 4e	18	660	85
〃 4f	24	890	80
〃 4f	36	1400	62
〃 4g	48	1900	57

上記実施例および比較例から分かるように、本発明に係る製造方法で作成した負極、またこの負極を具備させた

リチウム二次電池は、高容量で、かつ高い充放電効率、もしくは耐貯蔵性のすぐれた電源として機能する。

【0035】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採り得る。たとえば、正極の構成成分やセパレータの構成成分を、リチウム二次電池において、既に知られている正極、セパレータなどに変更した構成を採っても、あるいは負極表面にフッ化リチウム膜や塩化リチウム膜を生成するときの雰囲気を、たとえば窒素などアルゴン以外の雰囲気系に設定したも、同様の作用・効果が得られる。また、その形状もコイン形の代わりに、たとえば円筒型、偏平型、角型なども採り得る。

【0036】

【発明の効果】上記説明したように、本発明によれば、高容量で、かつ高い充放電効率、もしくは耐貯蔵性のすぐれたリチウム二次電池用負極を歩留まりよく、かつ容易に得られるばかりでなく、このリチウム二次電池用負極を具備させた構成の採用によって、二次電池の高容量化および耐貯蔵性の改善が容易に図られる。したがって、近時、携帯用電子機器類などのコンパクト化などに伴った電源の小形・軽量化に対応した携常用電源の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池の要部構成例を示す縦断面図。

【符号の説明】

1 ……正極缶 2 ……正極集電体 3 ……正極
4 ……セパレータ 5 ……負極缶 6 ……
…負極集電体 7 ……負極 8 ……絶縁性パッ

30 キング

【図1】

